

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-008793

(43)Date of publication of application : 13.01.2005

(51)Int.Cl.

C09K 11/80

(21)Application number : 2003-176023

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE FOR
MATERIALS SCIENCE

(22)Date of filing : 20.06.2003

(72)Inventor : HIROSAKI NAOTO
MITOMO MAMORU
YAMAMOTO YOSHINOBU

(54) OXYNITRIDE PHOSPHOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon oxynitride phosphor exhibiting higher luminance than conventional sialon phosphors.

SOLUTION: The material of the oxynitride phosphor is designed so that it has the compositional formula $\text{Ca}_a\text{E}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$ (wherein $c+d+e+f=28$) and that it satisfies all of the conditions (i) $0.1 \leq a \leq 1$, (ii) $0.01 \leq b \leq 0.4$, (iii) $c = [12 - (2a + 3b) \times 1.5] \times g$, (iv) $d = [(2a + 3b) \times 1.5] \times h$, (v) $e = [(2a + 3b) \times 0.5] \times i$, (vi) $f = [16 - (2a + 3b) \times 0.5] \times j$, (vii) $0.85 \leq g \leq 1.15$, (viii) $0.85 \leq h \leq 1.15$, (ix) $0.85 \leq i \leq 1.15$, and (x) $0.85 \leq j \leq 1.15$.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-8793

(P2005-8793A)

(43) 公開日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int.Cl.⁷

C09K 11/80

F I

C09K 11/80 C Q H

テーマコード(参考)

4H001

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-176023 (P2003-176023)

(22) 出願日 平成15年6月20日(2003.6.20)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 広崎尚登

茨城県つくば市千現一丁目2番1号
独立行政法人物質・材料

研究機構内

(72) 発明者 三友 麗

茨城県つくば市千現一丁目2番1号
独立行政法人物質・材料

研究機構内

(72) 発明者 山本吉信

茨城県つくば市千現一丁目2番1号
独立行政法人物質・材料

研究機構内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸窒化物蛍光体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】従来のサイアロン蛍光体よりもさらに高い輝度を示すシリコン酸窒化物蛍光体を提供する。

【解決手段】酸窒化物蛍光体の材料設計を、組成式 $\text{Ca}_a\text{Eu}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$ (式中、 $c+d+e+f=28$ とする)で示され、(i) $0.1 \leq a \leq 1$ 、(ii) $0.01 \leq b \leq 0.4$ 、(iii) $c = \{12 - (2a+3b) \times 1.5\} \times g$ 、(iv) $d = \{(2a+3b) \times 1.5\} \times h$ 、(v) $e = \{(2a+3b) \times 0.5\} \times i$ 、(vi) $f = \{16 - (2a+3b) \times 0.5\} \times j$ 、(vii) $0.85 \leq g \leq 1.15$ 、(viii) $0.85 \leq h \leq 1.15$ 、(ix) $0.85 \leq i \leq 1.15$ 、(x) $0.85 \leq j \leq 1.15$ 、以上の条件を全て満たす組成とすることによって、解決する。

【選択図】

なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

Ca、Eu、Si、Al、O、Nの元素から構成され、組成式 $\text{Ca}_a\text{Eu}_b\text{Si}_c\text{Al}_d$

O_eN_f (式中、 $c+d+e+f=28$ とする)で示され、

$0.1 \leq a \leq 1 \dots\dots\dots (i)$

$0.01 \leq b \leq 0.4 \dots\dots\dots (ii)$

$c = \{12 - (2a + 3b) \times 1.5\} \times g \dots\dots (iii)$

$d = \{(2a + 3b) \times 1.5\} \times h \dots\dots (iv)$

$e = \{(2a + 3b) \times 0.5\} \times i \dots\dots (v)$

$f = \{16 - (2a + 3b) \times 0.5\} \times j \dots\dots (vi)$

$0.85 \leq g \leq 1.15 \dots\dots\dots (vii)$

$0.85 \leq h \leq 1.15 \dots\dots\dots (viii)$

$0.85 \leq i \leq 1.15 \dots\dots\dots (ix)$

$0.85 \leq j \leq 1.15 \dots\dots\dots (x)$ 、

以上の条件を全て満たす組成であることを特徴とする酸窒化物蛍光体。

【請求項2】

$g = h = i = j = 1$ であることを特徴とする請求項1項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項3】

aおよびbが(a、b)で示される組成平面上で、A点(0.35、0.4)、B点(0.75、0.01)、C点(1、0.01)、D点(1、0.4)で囲まれる四角形内の組成であることを特徴とする1項または2項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項4】

CaとEuを固溶した α -サイアロンを70重量%以上含有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項5】

蛍光スペクトルにおいて、最大発光波長が550nm以上600nm以下であり、励起スペクトルにおいて最大励起波長が400nm以上500nm以下であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、CaとEuを含有するシリコン酸窒化物蛍光体に関する。

【0002】

【従来の技術】

蛍光体は、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)、白色発光ダイオード(LED)などに用いられている。これらのいずれの用途においても、蛍光体を発光させるためには、蛍光体を励起するためのエネルギーを蛍光体に供給する必要がある。蛍光体は真空紫外線、紫外線、電子線、青色光などの高いエネルギーを有した励起源により励起されて、可視光線を発する。従って、蛍光体は前記のような励起源に曝された結果、蛍光体の輝度が低下するという問題点があり、従来のケイ酸塩蛍光体、リン酸塩蛍光体、アルミン酸塩蛍光体、硫化物蛍光体などの蛍光体より輝度低下の少ない蛍光体として、サイアロン蛍光体が提案されている。

【0003】

このサイアロン蛍光体の製造方法としては、例えば、窒化ケイ素(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)を所定のモル比となるように混合し、1気圧(0.1MPa)の窒素中において1700℃の温度で1時間保持してホットプレス手法により焼成して製造する方法が従来から行なわれている(例えば、特許文献1参照)。しかしながら、さらに高い輝度を示すサイアロン蛍光体が求められていた。

【0004】

【特許文献1】特開2002-363554号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来のサイアロン蛍光体よりさらに高い輝度を示すシリコン酸窒化物蛍光体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる状況下、Ca、Eu、Si、Al、O、Nを含有する蛍光体について鋭意研究を重ねた結果、特定の組成領域範囲を有するものは、従来のCaとEuを含有する α -サイアロン蛍光体よりも高い輝度の黄色発光を有する蛍光体を見出し、この知見を押し進めた結果、以下(1)～(5)に記載する構成を講ずることによって特定波長領域で輝度特性に優れた発光現象があることを知見したものである。本発明は、この知見に基づいてなされたものである。

(1) Ca、Eu、Si、Al、O、Nの元素から構成され、組成式 $\text{Ca}_a\text{Eu}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$ (式中、 $c+d+e+f=28$ とする)で示され、

$0.1 \leq a \leq 1 \dots\dots\dots (i)$

$0.01 \leq b \leq 0.4 \dots\dots\dots (ii)$

$c = \{12 - (2a + 3b) \times 1.5\} \times g \dots\dots (iii)$

$d = \{(2a + 3b) \times 1.5\} \times h \dots\dots (iv)$

$e = \{(2a + 3b) \times 0.5\} \times i \dots\dots (v)$

$f = \{16 - (2a + 3b) \times 0.5\} \times j \dots\dots (vi)$

$0.85 \leq g \leq 1.15 \dots\dots\dots (vii)$

$0.85 \leq h \leq 1.15 \dots\dots\dots (viii)$

$0.85 \leq i \leq 1.15 \dots\dots\dots (ix)$

$0.85 \leq j \leq 1.15 \dots\dots\dots (x)$ 、

以上の条件を全て満たす組成であることを特徴とする酸窒化物蛍光体。

ここに、前記組成式中、a、bは、(i)、(ii)で与えられ、g、h、i、jも(vii)、(viii)、(ix)、(x)によって与えられているので、これらの関係で規定してなるc、d、e、fも自ずと決定される。本発明は、その構成するCa、Eu、Si、Al、O、N成分が、それぞれ前記関係に基づいて規定されてなるa、b、c、d、e、fの値を有したとき、その範囲外の値に比し、前述したように高輝度発光する特有な物性が発現することを見いだしたものである。ここに、g、h、i、jは、 α -サイアロンの一般式、 $\text{M}_x\text{Si}\{12 - (m+n)\}\text{Al}(m+n)\text{O}_n\text{N}(16-n)$ における $m=2n$ の組成からのずれを表しているものである。

(2) $g=h=i=j=1$ であることを特徴とする前記(1)項に記載の酸窒化物蛍光体。

(3) aおよびbが(a、b)で示される組成平面上で、A点(0.35、0.4)、B点(0.75、0.01)、C点(1、0.01)、D点(1、0.4)で囲まれる四角形内の組成であることを特徴とする前記(1)項または(2)項に記載の酸窒化物蛍光体。

(4) CaとEuを固溶した α -サイアロンを70重量%以上含有することを特徴とする前記(1)項ないし(3)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

(5) 蛍光スペクトルにおいて、最大発光波長が550nm以上600nm以下であり、励起スペクトルにおいて最大励起波長が400nm以上500nm以下であることを特徴とする前記(1)ないし(4)のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体

【0007】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を実施例に基づいてについて詳しく説明する。

本発明の蛍光体は、Ca、Eu、Si、Al、O、Nの元素から構成される。その組成は組成式 $\text{Ca}_a\text{Eu}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$ で示される。組成式とはその物質を構成する原

子数の比であり、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f に任意の数をかけた物も同一の組成である。従って、本発明では $c+d+e+f=28$ となるように a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f を計算し直したのに対して以下の条件を決める。

【0008】

本発明では、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f の値は、

$$0.1 \leq a \leq 1、$$

$$0.01 \leq b \leq 0.4、$$

$$c = \{12 - (2a + 3b) \times 1.5\} \times g、$$

$$d = \{(2a + 3b) \times 1.5\} \times h、$$

$$e = \{(2a + 3b) \times 0.5\} \times i、$$

$$f = \{16 - (2a + 3b) \times 0.5\} \times j、$$

$$0.85 \leq g \leq 1.15、$$

$$0.85 \leq h \leq 1.15、$$

$$0.85 \leq i \leq 1.15、$$

$$0.85 \leq j \leq 1.15、$$

の条件を全て満たす値から選ばれる。

【0009】

ここに、 g 、 h 、 i 、 j は、 α -サイアロンの一般式、

$MxSi\{12 - (m+n)\}Al(m+n)OnN(16-n)$ における $m=2n$ の組成からのずれを表している。 a 値はCaの含有量であり、0.1以上1以下である。 a 値が0.1より小さいと安定な α -サイアロンが生成しないため、黄色の発光が得られない。 a 値が1より大きいと α -サイアロン以外の相の量が多くなるため、黄色の発光強度が低下する。

【0010】

b 値はEuの含有量であり、0.01以上0.4以下である。 b 値が0.01より小さいと発光中心となるEuの量が低下するため、黄色の発光強度が低下する。 b 値が0.4より大きいと安定な α -サイアロンが発生しないため、黄色の発光が得られない。

【0011】

c 値はSiの含有量であり、 $c = \{12 - (2a + 3b) \times 1.5\} \times g$

ただし、 $0.85 \leq g \leq 1.15$ で示される量である。好ましくは、 $g=1$ が良い。

c 値がこの範囲よりずれると、黄色の発光強度が低下する。

【0012】

d 値はAlの含有量であり、 $d = \{(2a + 3b) \times 1.5\} \times h$

ただし、 $0.85 \leq h \leq 1.15$ で示される量である。好ましくは、 $h=1$ が良い。

d 値がこの範囲よりずれると、黄色の発光強度が低下する。

【0013】

e 値はOの含有量であり、 $e = \{(2a + 3b) \times 0.5\} \times i$

ただし、 $0.85 \leq i \leq 1.15$ で示される量である。好ましくは、 $i=1$ が良い。

e 値がこの範囲よりずれると、黄色の発光強度が低下する。

【0014】

f 値はNの含有量であり、 $f = \{16 - (2a + 3b) \times 0.5\} \times j$

ただし、 $0.85 \leq j \leq 1.15$ で示される量である。好ましくは、 $j=1$ が良い。

j 値がこの範囲よりずれると、黄色の発光強度が低下する。

【0015】

以上の組成範囲で黄色の発光を示す蛍光体が得られるが、好ましくは、 a および b が(a 、 b)で示される組成平面上で、A点(0.35、0.4)、B点(0.75、0.01)、C点(1、0.01)、D点(1、0.4)で囲まれる四角形の内の組成となるように選ぶといっそう発光強度が高い蛍光体が得られる。

$g=h=i=j=1$ におけるこの組成範囲を図1に示す。

これは、特開2002-363554号公報において高輝度が得られると報告されている

組成と異なる。

【0016】

本発明では以上の組成範囲を持つCa、Eu、Si、Al、O、Nから構成される物質で有れば結晶の種類を特に規定しないが、好ましくは α -サイアロンが黄色の発光が得られる点で良い。この場合、 α -サイアロンを70重量%以上含有と黄色の輝度が高くなる。この場合の材料の蛍光スペクトルは、最大発光波長が550nm以上600nm以下であり、励起スペクトルにおいて最大励起波長が400nm以上500nm以下となり、青色LEDと組み合わせた白色LED用の蛍光体の用途に適した特性を持つ。最大発光波長がこの範囲以外ではこの用途には適さず、最大励起波長がこの範囲以外では輝度が低下する。

【0017】

本発明の製造方法により得られる酸窒化物蛍光体は、従来のサイアロン蛍光体より高い輝度を示し、励起源に曝された場合の蛍光体の輝度の低下が少ないので、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適に有するサイアロン蛍光体である。

【0018】

【実施例】

次に本発明を以下に示す実施例によってさらに詳しく説明するが、これはあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

実施例1：

組成式 $\text{Ca}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_{8.625}\text{Al}_{3.375}\text{O}_{1.125}\text{N}_{14.875}$ で示される化合物を得るべく、平均粒径0.5 μm 、酸素含有量0.93重量%、 α 型含有量92%の窒化ケイ素粉末と窒化アルミニウム粉末と炭酸カルシウムと酸化ユーロピウムとを、各々61.04重量%、20.94重量%、11.36重量%、6.66重量%となるように秤量し、 n -ヘキサンを用いて湿式ボールミルにより2時間混合した。ロータリーエバポレータにより n -ヘキサンを除去し、得られた混合物を、金型を用いて20MPaの圧力を加えて成形し、直径12nm、厚さ5nmの成形体とした。この成形体を窒化ホウ素製のるつばに入れて黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.9体積%の窒素を導入して圧力を1MPaとし、毎500℃で2000℃まで昇温し、2000℃で2時間保持して行った。焼成後、得られたものをメノウの乳鉢を用いて粉砕し、得られた粉末のX線回折パターンを調べた結果、 α -サイアロン以外の結晶相は観察されず、この粉末は α -サイアロンであることがわかった。この粉末に、波長365nmの光を発するランプで照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトル(図2)および励起スペクトル(図3)蛍光分光光度計を用いて測定した結果、この粉末は467nmに励起スペクトルのピークがあり467nmの青色光励起による発光スペクトルにおいて、569nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、298カウントであった。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。すなわち、同一条件で測定した本実施例および比較例内でしか比較できない。

【0019】

実施例2～9；

表1に示す組成の他は実施例1と同様の手法で酸窒化物粉末を作成したところ、表2中、実施例2～9に示すように黄色の輝度が高い蛍光体を得られた。

【0020】

比較例10～13；

表1に示す組成の他は実施例1と同様の手法で酸窒化物粉末を作成したところ、表2中、比較例10～13に示すように黄色の輝度は低かった。以上得られた組成と特性の関係を表1、表2に纏めて示す。

【0021】

【表1】

	組成 (原子比)						原料混合組成 (%)			
	Ca a値	Eu b値	Si c値	Al d値	O e値	N f値	Si3N4	AlN	CaCO3	Eu2O3
実施例1	0.750	0.250	8.625	3.375	1.125	14.875	61.0	20.9	11.4	6.7
実施例2	0.625	0.250	9.000	3.000	1.000	15.000	64.7	18.9	9.6	6.8
実施例3	0.875	0.250	8.250	3.750	1.250	14.750	57.5	22.9	13.1	6.6
実施例4	0.500	0.333	9.000	3.000	1.000	15.000	64.5	18.8	7.7	9.0
実施例5	0.625	0.333	8.625	3.375	1.125	14.875	60.8	20.9	9.4	8.9
実施例6	0.750	0.083	9.375	2.625	0.875	15.125	69.0	16.9	11.8	2.3
実施例7	0.875	0.083	9.000	3.000	1.000	15.000	65.1	19.0	13.6	2.3
実施例8	0.375	0.250	9.750	2.250	0.750	15.250	72.4	14.7	6.0	7.0
実施例9	0.375	0.333	9.375	2.625	0.875	15.125	68.3	16.8	5.8	9.1
比較例10	0.000	0.250	10.875	1.125	0.375	15.625	85.0	7.7	0.0	7.4
比較例11	0.500	0.500	8.250	3.750	1.250	14.750	56.9	22.7	7.4	13.0
比較例12	0.750	0.500	7.500	4.500	1.500	14.500	50.2	26.4	10.8	12.6
比較例13	1.000	0.500	6.750	5.250	1.750	14.250	43.9	29.9	13.9	12.2

【0022】

【表2】

	構成相	発光スペクトル		励起スペクトル	
		最強波長 (nm)	発光強度	最強波長 (nm)	励起強度
実施例1	α	569	298	467	297
実施例2	α	569	243	467	245
実施例3	α	568	228	449	228
実施例4	α	571	270	466	270
実施例5	α	571	198	467	199
実施例6	α	570	220	460	210
実施例7	α	570	220	460	220
実施例8	α	570	192	467	192
実施例9	α	570	166	467	166
比較例10	$UK > \alpha, \beta$	490	400	340	380
比較例11	$\alpha > UK$	497	251	273	297
比較例12	$\alpha > UK$	473	333	339	326
比較例13	$\alpha > UK$	472	394	270	330

【0023】

【発明の効果】

本発明によって得られたサイアロン蛍光体は、従来のサイアロン蛍光体よりも高い輝度を示し、励起源に曝された場合の材料劣化や、蛍光体の輝度の低下が少ないので、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどにおいて好適であり、この種産業分野は勿論、それ以外の分野に対しても、新規な有用性のある材料を提供した意義は繰々述べるまでもなく大きいし、産業の発展に大いに寄与することが期待される。

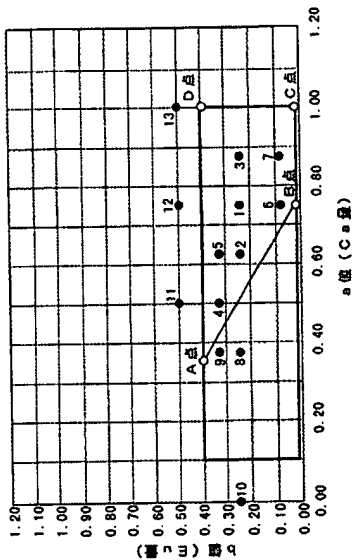
【図面の簡単な説明】

【図1】Eu含有 α 型サイアロンの組成図

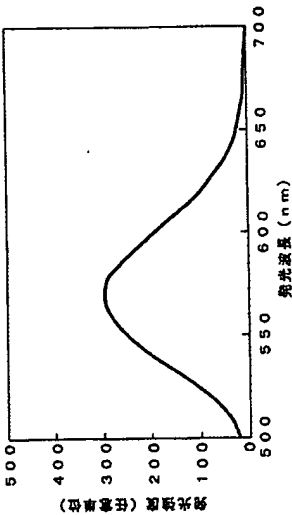
【図2】Eu含有 α 型サイアロン（実施例1）の蛍光スペクトル

【図3】Eu含有 α 型サイアロン（実施例1）の励起スペクトル

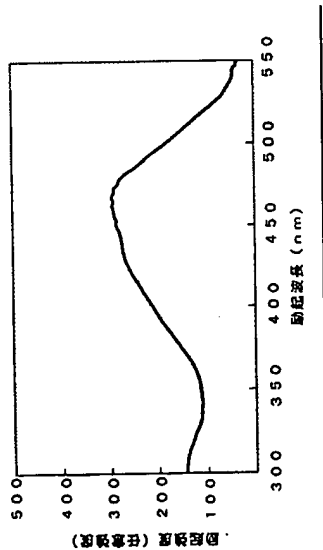
【図1】



【図2】



【図3】



Fターム(参考) 4H001 CA02 XA07 XA08 XA13 XA14 XA20 XA63 YA63